

EDELSTEENKUNDE

K.Binnemans

Synthetisch diamant van edelsteenkwaliteit

1.-INLEIDING

Edelstenen oefenen door hun schoonheid, duurzaamheid en zeldzaamheid een sterke aantrekkingskracht op de mens uit. Alhoewel het gamma aan beschikbare sier- en edelstenen heel ruim is, zijn slechts vier edelstenen echt belangrijk voor de edelsteenhandel, nl. diamant, robijn, saffier en smaragd. Diamant neemt hierbij de meest vooraanstaande plaats in en wordt door sommigen als de koning der edelstenen beschouwd.

Omdat edelstenen van goede kwaliteit zo zeldzaam zijn, hebben ze ook een hoge waarde. Aangezien slechts weinigen zich edelstenen van topkwaliteit kunnen veroorloven, worden reeds sinds mensenheugnis simulanten op de markt gebracht. Simulanten zijn stenen die qua uiterlijk erg op een bepaalde edelsteen lijken, maar die verder verschillende fysische en chemische eigenschappen hebben. Een voorbeeld is rode spinel als simulant voor robijn. Als een simulant in het laboratorium gemaakt is en geen tegenhanger in de natuur heeft (in de vorm van een mineraal), dan spreekt men van een kunstproduct of kunstmatig product.

De mens heeft ook getracht om de edelstenen zelf in het laboratorium na te maken. Edelstenen die dezelfde chemische en fysische eigenschappen hebben als de overeenkomstige natuurlijke edelstenen, maar die door de mens op kunstmatige wijze gemaakt zijn, noemt men synthesen.

Er moet opgemerkt worden, dat simulanten en synthesen niet als vervalsingen beschouwd worden, zolang hun identiteit correct wordt aangegeven.

Synthetische edelstenen zijn geen recent verschijnsel. Synthetische robijnen volgens het Verneuil-procédé zijn reeds bijna een eeuw op de markt. Daarna volgden de synthetische saffieren (robijn en saffier bestaan beide uit aluminiumoxide, maar hebben verschillende kleurende elementen). De eerste synthetische smaragden werden in de jaren '30 bereid, maar kwamen pas na de tweede wereldoorlog in grote hoeveelheden op de markt. Synthesen van robijn, saffier en smaragd zijn momenteel een algemeen verschijnsel in de handel. Hun synthetische oorsprong wordt echter niet altijd aangegeven, wat aan bedrog kan gelijkgesteld worden.

Synthetisch diamant is een veel recenter verschijnsel. Alhoewel synthetische diamanten van edelsteenkwaliteit sinds 25 jaar geproduceerd worden, werden ze tot nu toe enkel voor technologische toepassingen en niet voor sierdoeleinden op de markt gebracht. Door economische factoren was het niet interessant geslepen synthetische diamanten op de edelsteenmarkt te brengen, omdat de prijs minstens even hoog was als die van natuurlijke diamanten van dezelfde kwaliteit. Synthesen van andere edelstenen worden meestal verkocht tegen prijzen die minder dan ééntiende bedragen van de prijzen die voor hun natuurlijke tegenhangers gevraagd worden. Nochtans duiken tegenwoordig al geregeld synthetische diamanten van edelsteenkwaliteit op de markt op. Vooral Russische laboratoria willen synthetische diamanten voor sierdoeleinden produceren. In de zomer van 1993 kwam het bericht dat Chatham Created Gems uit de Verenigde Staten synthetisch diamant van Russische oorsprong tegen concurrentiële prijzen op de markt wou brengen. Alhoewel deze plannen onder andere door het corrupte klimaat in de voormalige Sovjet-Unie nog niet in de praktijk ge-

bracht zijn, zal men er toch rekening mee moeten houden dat synthetische diamanten in de toekomst wel degelijk verkocht zullen worden. Tot hiertoe kon het onderzoek van diamant beperkt blijven tot identificatie (de vraag of een steen al dan niet diamant is) en tot beoordeling van de waardebepalende elementen (kleur, zuiverheidsgraad, slijpsel en gewicht). Naarmate de prijskloof tussen natuurlijke en synthetische edelstenen groter zal worden, zal het belangrijker worden om synthetische van natuurlijke diamanten te kunnen onderscheiden. In dit artikel wordt nader ingegaan op synthetisch diamant van edelsteenkwaliteit. De voornaamste eigenschappen van diamant zullen besproken worden, naast de productiemethoden van synthetisch diamant. De verschillen in gemmologische eigenschappen tussen natuurlijke en synthetische diamanten worden op een rij gezet. Tenslotte wordt ook stilgestaan bij de mogelijkheid om diamantsimulanten met een laagje synthetisch diamant te overtrekken.

2.-KRISTALSTRUCTUUR EN BELANGRIJKSTE EIGENSCHAPPEN

Diamant is een modificatie van **koolstof** (C). Het kristalrooster van diamant is uit koolstofatomen opgebouwd en behoort tot het **kubische kristalstelsel**. Elk koolstofatoom bevindt zich in het centrum van een tetraëder, waarvan de hoekpunten bezet zijn door andere koolstofatomen. De eenheidscel van diamant bestaat uit een vlakgecenterde kubus met nog vier atomen binnen de kubus. De ruimtengroep is **Fd3m** en de roosterparameter $a = 356.68 \text{ pm}$.

De eenheidscel kan uit acht kleinere kubussen (octanten) opgebouwd gedacht worden. De vier atomen bevinden zich in octanten die diagonaal tegenover elkaar liggen. Twee van deze koolstofatomen liggen op hoogte $1/4$, twee andere op hoogte $3/4$. De koolstofatomen in de gecenterde vlakken liggen op hoogte $1/2$. Daarnaast bevindt er zich nog een atoom in het grondvlak (hoogte 0) en een atoom in het bovenvlak (hoogte 1). Natuurlijk zijn ook de acht hoeken van de eenheidscel met atomen bezet. Er kan eenvoudig aangetoond worden dat de eenheidscel **8 formule-eenheden** bevat ($Z = 8$).

De diamantstructuur kan ook als een **driedimensionaal netwerk van tetraëders** beschreven worden, waarbij er in elk tetraëderhoekpunt vier andere tetraëders samenkomen.

De C-C bindingen zijn covalent. Evenals bij de alkanen bedraagt de bindingslengte 154 pm en de bindingshoeken zijn alle $109,47^\circ$.

De diamantstructuur wordt weergegeven in fig.1.

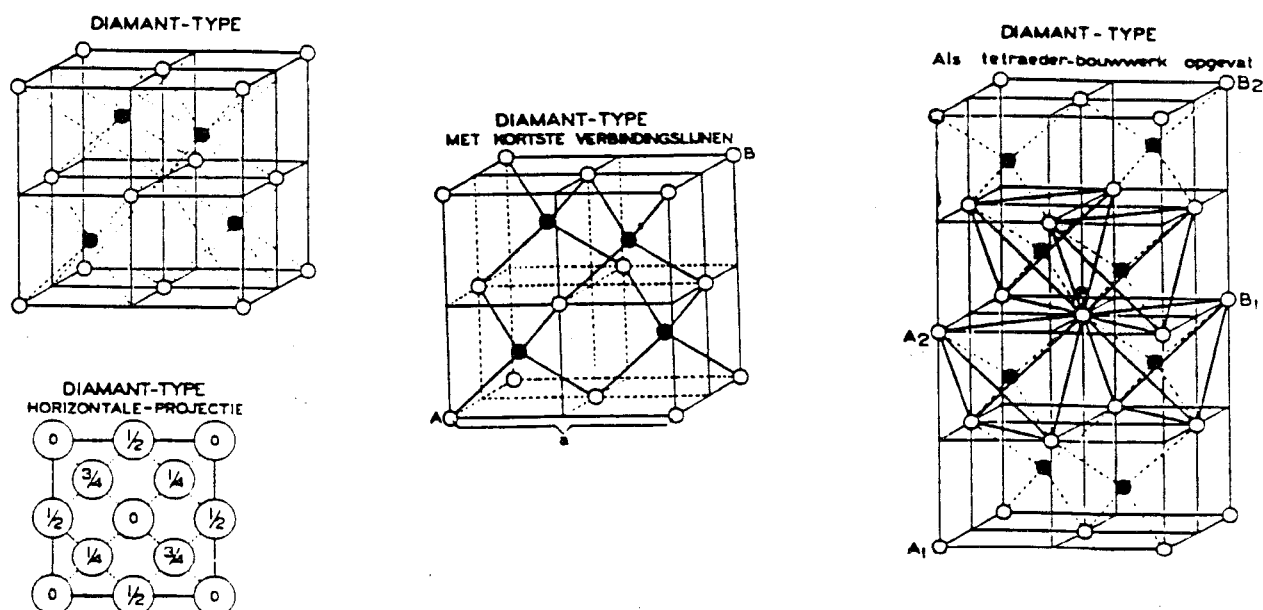


Fig.1 : Diamantstructuur

Naast diamant komen in de natuur nog andere modificaties van koolstof voor. De bekendste is **grafiet**. De kristalstructuur van grafiet bestaat uit een tweedimensionaal netwerk met hexagonale symmetrie. Binnen deze vlakke laagstructuur is de C-C afstand kleiner dan in diamant (142 pm i.p.v. 154 pm). De koolstoflagen liggen relatief ver uit elkaar (344 pm) en worden enkel door zwakke Vanderwaals-bindingen aan elkaar gehouden.

Veel minder bekend en zeer zeldzaam zijn de koolstofmodificaties **lonsdaleiet** en **chaoïet**.

Diamant is **stabiel bij hoge drukken en temperaturen**, grafiet bij lage drukken en temperaturen. Het tripelpunt van koolstof, waarbij grafiet, diamant en gesmolten koolstof naast elkaar bestaan, is gelegen bij ca. 4100°C en 125000 bar (Fig.2).

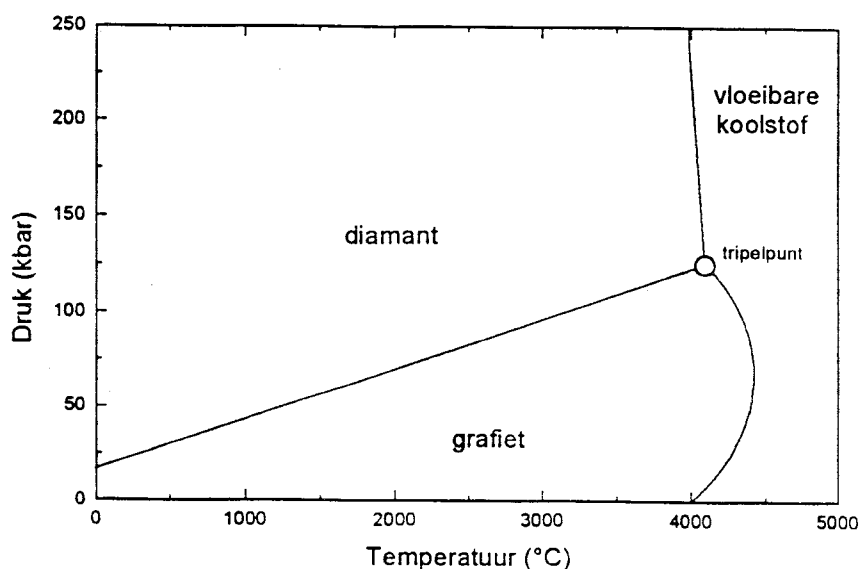


Fig.2 : Fasediagram van koolstof

Bij atmosferische druk en gewone temperatuur is diamant metastabiel. De extreem langzame omzetting van diamant naar grafiet is de reden dat diamant en grafiet naast elkaar kunnen voorkomen. Bovendien hoeft men geen vrees te hebben dat een schitterende diamant in een ring zienderogen naar lelijk zwart grafiet zal omgezet worden.

Diamant kristalliseert in veel verschillende **kristalvormen** uit. De meest voorkomende kristalvorm is de **octaëder** {111}. Daarnaast komen ook de **kubus** {100} en de **rhombendodecaëder** {110} voor. Nog zeldzamer zijn vlakken van een **trisoktaëder**, **hexooktaëder** of **tetraëder**. In fig.3 worden deze kristalvormen weergegeven.

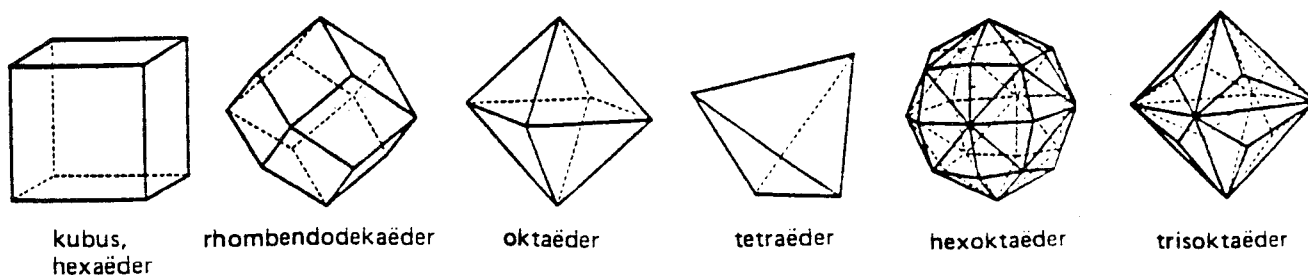


Fig.3 : Ideale kristalvormen van diamant (volgens Burke 1985b)

Meestal worden geen perfecte kristallen gevonden, maar zijn de kristallen verstoord, hebben afgeronde kristalribben of -vlakken of hebben geëtste kristalvlakken. Heel typisch zijn de driehoekige etsfiguren op de octaëdervlakken, die "**trigonen**" worden genoemd. Tweelingkristallen worden ook aangetroffen.

De morfologie van **synthetische diamanten** is afhankelijk van de groei-omstandigheden. Met toenemende temperatuur zal de kristalvorm van kubisch via cub-octaëdrisch naar octaëdrisch overgaan (Kanda et al. 1990). Meestal overheerst de **cub-octaëder** bij normale syntheseomstandigheden (Fig.4). Daarnaast kunnen ook kleinere $\{110\}$ en $\{113\}$ facetten aanwezig zijn (Burns et al. 1990). De verschillen in morfologie tussen natuurlijke en synthetische diamantkristallen zijn een diagnostisch onderscheid (zie paragraaf 5). Zo zijn de kubusvlakken bij synthetische diamanten steeds glad of vertonen zij groeispiralen, terwijl ze bij natuurlijke kristallen ruw zijn. De verschillen in morfologie tussen synthetische en natuurlijke diamantkristallen worden door Sunagawa (1995) besproken.

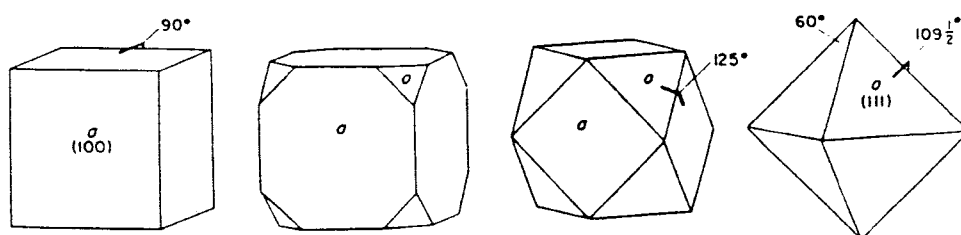


Fig.4 : Kubus (links) en octaëder (rechts), met in het midden twee combinaties van beide in verschillende relatieve ontwikkelingsstadia (cub-octaëder).
(Volgens Burke 1985a).

Alhoewel een ideaal diamantkristal zuiver uit koolstof bestaat, bevatten de meeste natuurlijke kristallen van edelsteenqualiteit een aantal **defecten** en/of **onzuiverheden**, die een duidelijke invloed op fysische eigenschappen (kleur en elektrische geleidbaarheid) kunnen hebben. Sommige onzuiverheden zoals stikstof en boor kunnen de plaats van koolstofatomen in het atoomrooster innemen. Wanneer er een koolstofatoom in het rooster ontbreekt, spreekt men van een vacante roosterpositie.

Om de verschillen in fysische eigenschappen in rekening te brengen, worden diamanten conventioneel in twee typen onderverdeeld : **type I** en **type II**. Historisch worden deze twee typen onderscheiden op basis van hun **ultraviolettransparantie** en op basis van het **infraroodabsorptiespectrum** tussen 1000 en 1400 cm^{-1} (het "stikstofgebied"). De infraroodspectra van de verschillende typen zijn in fig.5 weergegeven. De diamanttypen worden gedetailleerd door Fritsch en Scarratt (1992) besproken.

De karakteristieke absorptie-eigenschappen in de infraroodspectra van **type I** diamanten zijn aan **stikstofatomen** te wijten. Type I diamanten vertonen vaak een anormale dubbelbreking (spanningsdubbelbreking), die zich uit als een vlekkerige uitdoving bij draaien van de steen in de polariscope.

De diamanten van type I kunnen nog verder onderverdeeld worden in type Ia en type Ib, naar gelang de vorm waarin de stikstofatomen in het diamantrooster voorkomen.

In **type Ia** is **stikstof** in de vorm van **clusters** of **aggregaten** aanwezig. De hoeveelheid stikstof kan vrij hoog zijn (1000 - 3000 ppm). De meeste edelsteendiamanten behoren tot type Ia (ca. 98%). De kleur van type Ia diamanten kan variëren van bijna kleurloos tot diepgeel. Zeker drie soorten van stikstofaggregaten kunnen onderscheiden worden. Een **A-aggregaat** bestaat uit twee stikstofatomen (**type IaA**), een **B-aggregaat** uit een even aantal stikstofatomen kleiner dan acht (**type IaB**). Het **N3-centrum** bestaat uit een cluster van drie stikstofatomen rond een vacante roosterpositie.

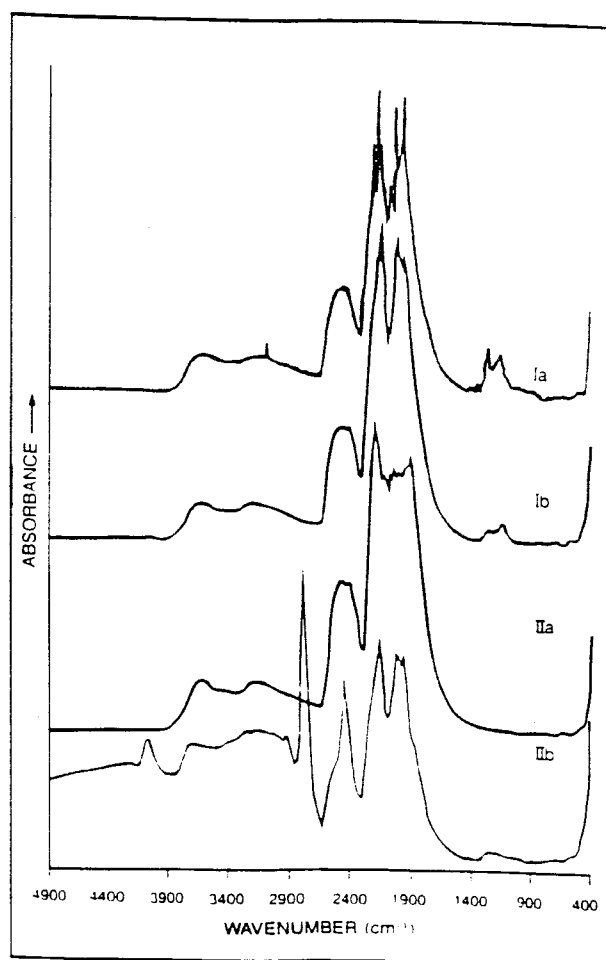


Fig.5 : Infraroodabsorptiespectra van de verschillende diamanttypen
(volgens Fritsch en Scarratt 1992)

A- en B-aggregaten hebben typische absorptiebanden in het infrarood (en niet in het zichtbaar gebied), terwijl het N3-centrum typische absorptie-eigenschappen heeft in het zichtbaar gebied (maar niet in het infrarood). Het N3-centrum is verantwoordelijk voor de zgn. "Cape-lijnen" in het absorptiespectrum, met karakteristieke piek bij 415,5 nm (24067 cm^{-1}) en een reeks zwakkere lijnen bij 390, 401,5, 423, 435, 452, 465 en 478,5 nm. Diamanten van type Ia zijn opaak voor ultraviolette straling met een golflengte kleiner dan 330 nm (30030 cm^{-1}).

Type Ib diamanten bevatten **geïsoleerde stikstofatomen**. Een stikstofatoom neemt de plaats in van een enkel koolstofatoom in het kristalrooster. Het stikstofgehalte is vrij laag (25 - 50 ppm). Type Ib diamanten hebben een karakteristieke absorptiepiek in het infrarood bij 1131 cm^{-1} . De gedispergeerde stikstofatomen zijn verantwoordelijk voor een gradueel stijgende continue absorptie voor golflengten kleiner dan 560 nm (17857 cm^{-1}). Deze diamanten hebben een diepe gele kleur, die zelfs tot bruin kan overgaan. In tegenstelling tot type Ia vertonen type Ib diamanten geen scherpe absorptielijnen in het zichtbare spectrum. Er is wel een continu toenemende absorptie voor golflengten kleiner dan 620 nm (16129 cm^{-1}). Deze absorptie is te wijten aan transitie tussen het stikstof-donorniveau en de conductieband (Collins en Stanley, 1985).

Type Ib diamanten van edelsteenkwaliteit zijn zeldzaam in de natuur (minder dan 0,1%), terwijl het grootste gedeelte van de synthetische diamanten tot dit type behoort. Onmiddellijk na hun ontstaan behoren alle stikstofhoudende diamanten (ook de natuurlijke) tot dit type, omdat de stikstofatomen statistisch over het kristal-

rooster verdeeld zijn. De meeste diamanten blijven na hun vorming nog gedurende lange tijd onder het aardoppervlak onder hoge druk en temperatuur. Bij deze omstandigheden zullen de stikstofatomen zich geleidelijk gaan groeperen, waardoor ze van type Ib naar type Ia overgaan.

Synthetische diamanten worden snel na hun vorming uit het reactiemidden verwijderd, zodat de stikstofatomen geen tijd hebben om zich te groeperen. Deze diamanten blijven type Ib (Van Royen 1989). Tegenwoordig is het echter wel mogelijk om via een bijkomende warmtebehandeling tussen 1700°C en 2400°C synthetisch diamant van type Ib om te zetten naar type Ia (Collins en Stanley, 1985). Soms kan het voordelig zijn om de diamanten eerst aan hoogenergetische straling te onderwerpen. De type Ia diamanten die op deze manier in het laboratorium worden geproduceerd, hebben andere spectrale kenmerken dan de natuurlijke type Ia diamanten (zie verder), omdat in de natuur de aggregatie onder andere omstandigheden plaatvindt en zodoende de vormen waarin stikstof geaggregeerd is, ook anders zijn.

Bij diamanten van **type II** ontbreken de typische absorptie-eigenschappen die aan stikstofatomen te wijten zijn, zodat aangenomen wordt dat deze diamanten een heel laag stikstofgehalte hebben. Ze vertonen ook geen anomale dubbelbreking, omdat er weinig roosterstoringen aanwezig zijn.

Type IIa diamanten bevatten minder dan 20 ppm stikstof en geleiden elektriciteit niet. Dit type kan als **de zuiverste vorm van diamant** beschouwd worden. Deze diamanten zijn doorlaatbaar voor kortgolvig ultraviolet licht tot 230 nm (43478 cm^{-1}). Omdat er ook geen absorptie in het zichtbaar gebied optreedt, zijn type IIa diamanten meestal kleurloos. Door de aanwezigheid van kleurcentra kunnen deze diamanten soms een gele, bruine of roze kleur hebben. Type IIa diamanten zijn zeldzaam in edelsteenkwaliteit (ongeveer 1 à 2% van de diamanten), maar de beroemdste kleurloze diamanten zoals de Cullinan en de Koh-i-Noor behoren echter tot dit type.

Type IIb diamanten zijn elektrische halfgeleiders (p-type halfgeleiders). Deze stenen bevatten **boor**atomen als onzuiverheid. Het boorgehalte is steeds heel laag (hooguit enkele ppm). De IIb diamanten laten ultraviolet licht tot 230 nm door, zoals de IIa diamanten. De boor atomen absorberen in het infrarood en in het rode en oranje gedeelte van het zichtbaar spectrum, zonder goed gedefinieerde absorptiepieken. Hierdoor zijn deze diamanten blauw, alhoewel ze ook grijs tot bijna kleurloos kunnen zijn. Alle natuurlijke blauwe diamanten behoren tot type IIb, zo ook de beruchte Hope-diamant. Blauwe diamanten, die geen halfgeleider zijn en dus niet tot type IIb behoren, zijn kunstmatig gekleurd. Slechts 0,1% van de diamanten behoren tot type IIb.

Er moet opgemerkt worden dat de meeste diamantkristallen niet tot één enkel type behoren, maar uit een min of meer **homogeen mengsel van verschillende typen** bestaan.

Diamant heeft de **grootste hardheid** van alle mineralen (**hardheid 10** op de schaal van Mohs). Aan deze eigenschap dankt diamant zijn naam (Grieks "adamas" = onbedwingbaar).

De hardheid is richtingsafhankelijk. Vlakken met de hoogste atoomdichtheid hebben de grootste hardheid. Door deze hardheidsanisotropie kan diamant met diamantpoeder geslepen worden. Ondanks de grote hardheid is diamant toch broos. Een diamantkristal kan met een hamerslag vrij gemakkelijk verbrijzeld worden.

Diamant heeft ook een volkomen splijting volgens de octaëdervlakken.

De **massadichtheid** bedraagt **3,515 g/cm³** en kan door de aanwezigheid van insluitels kleine schommelingen vertonen.

Diamant is enkelbrekend. De brekingsindex van diamant is hoog. Voor de natrium D-lijn (589,3 nm) is **n = 2,417**. Door deze **hoge brekingsindex** heeft diamant ook een **hoog reflectievermogen**. Een hoog reflectievermogen is voordelig voor een hoge glans en schittering. De diamantglans is de hoogste glans die bij transparante mineralen voorkomt.

Diamant heeft ook een **zeer groot dispersievermogen**. Dispersie is de golflengte-

afhankelijkheid van de brekingsindex. Stenen met een hoog dispersievermogen vertonen een sterk kleurenspeel ("vuur") door de ontbinding van wit licht in de spectrale kleuren.

Een andere opmerkelijke eigenschap van diamant is de **zeer grote warmtegeleidbaarheid**. Diamant heeft de grootste warmtegeleidbaarheid van alle stoffen. Zelfs metalen als zilver en koper hebben een warmtegeleidbaarheid die enkele malen kleiner is dan die van diamant. Diamant behoort tot de weinige stoffen die een elektrische isolator (enkel diamant van type IIb is een halfgeleider) en tegelijkertijd een goede geleider van warmte zijn.

Diamant verbrandt in aanwezigheid van lucht bij 800°C tot koolstofdioxide. Bij afwezigheid van lucht wordt diamant vanaf 1200°C vrij snel in grafiet omgezet.

Zelfs bij hoge temperaturen wordt diamant niet door zuren of basen aangetast.

Chroomvocht (een mengsel van waterstofsulfaat en kaliumdichromaat) oxideert een diamant echter bij 200°C tot koolstofdioxide.

3.-DIAMANTSYNTHESE

3.1.-Historisch overzicht van vroegere pogingen

Een edelsteen kan niet gesynthetiseerd worden vooraleer zijn exacte chemische samenstelling gekend is. Zo ook diamant.

R.Boyle toonde in de 17de eeuw aan dat diamant door een vlam wordt aangetast.

G.Avereni en **C.A.Targiono** uit Firenze (Italië) demonstreerden in 1694 het verbranden van een diamant na verhitting door zonlicht, gefocusseerd met een vergrootglas. In 1772 toonde **A.Lavoisier** aan, dat er bij de verbranding van diamant koolstofdioxide ontstond. **S.Tennant** bewees in 1797 dat diamant een vorm van koolstof is, net zoals grafiet. Tijdens het cruciale experiment verbrandde Tennant diamant in een gouden behouder en vond dat de massa van het gevormde koolstofdioxide exact gelijk was aan de massa die verwacht kon worden als diamant volledig uit koolstof bestaat. Een gelijke massa aan koolstofdioxide zou ook gevonden zijn als grafiet in plaats van diamant zou gebruikt geweest zijn. Na deze ontdekking kwam geleidelijk eveneens het besef dat diamant een modificatie van koolstof is, die stabiel is bij hoge druk. Dit kan afgeleid worden uit de hogere massadichtheid van diamant in vergelijking met grafiet, veroorzaakt door eenzelfde aantal atomen in een kleiner volume. Grafiet kan in principe in diamant omgezet worden door de atomen dichter bij elkaar te persen.

Eén van de eerste pogingen om diamant te synthetiseren werd in 1828 door de Franse chemicus **C.Cagniard de la Tour** ondernomen. Hij beweerde diamant uit een smelt gesynthetiseerd te hebben, maar in werkelijkheid bestonden zijn kristallen enkel uit aluminium- of magnesiumoxide.

In een periode van meer dan 100 jaar hierop volgend aanvaardden tientallen wetenschappers de uitdaging om diamant in het laboratorium te synthetiseren, maar al hun pogingen mislukten. Velen dachten hun doel bereikt te hebben, maar werden misleid omdat de toenmalige methoden om diamant aan te tonen alles behalve betrouwbaar waren. De bekendste van deze onderzoekers waren Hannay, Moissan, Bridgman en Parson.

In 1880 publiceerde de Schotse scheikundige **J.B.Hannay** (1855 - 1931) vier wetenschappelijke artikelen waarin hij beweerde synthetisch diamant gemaakt te hebben. Zijn techniek bestond erin om een mengsel van paraffine, beenderolie en lithiummetaal in een dikwandige, smeedijzeren buis (10 cm diameter met een boorgat van 1,25 cm) te brengen en hermetisch af te sluiten. Vervolgens werden de buizen gedurende enkele uren tot roodgloeien verhit. Onder deze omstandigheden werden de organische componenten tot koolstof en waterstof ontbonden. Ook resulteerde dit in een sterke stijging van de druk. Na afkoeling werden de ijzeren buizen in zuren opgelost om eventueel gevormde diamanten vrij te maken. Bij slechts drie van de in totaal tachtig pogingen explodeerde de buis niet. Niettemin slaagde Hannay

erin om een aantal kleine kristalletjes te verkrijgen, waarvan hij beweerde dat het synthetische diamanten waren. Sommige van deze kristalletjes werden door het departement mineralogie van het British Museum in Londen effectief als diamanten gedetermineerd. Later onderzoek toonde echter aan dat alle Hannay-diamanten van natuurlijke oorsprong waren. Tot heden is niet geweten of Hannay al dan niet zelf verantwoordelijk was voor dit bedrog. Het is echter wel bijzonder dat al de overgebleven Hannay-diamanten tot het zeldzame type II behoren. Statistisch gezien is de kans dat een bedrieger enkel type II diamanten uit een partij natuurlijke diamanten kon selecteren om deze voor synthetische diamanten te laten doorgaan, zeer klein (het onderscheid tussen type I en type II diamanten wordt pas sinds de jaren '30 van deze eeuw gemaakt). Maar niemand is in staat geweest om de experimenten van Hannay te reproduceren. Voortgaande op de beschrijvingen van de experimenten, kan de druk in de buizen niet hoger dan 7000 bar zijn geweest en de temperatuur lager dan 1500°C. Dit is ver verwijderd van de omstandigheden vereist om diamant te produceren. Hannay moet wel gecrediteerd worden voor de eerste systematische experimenten onder hoge druk voor diamantsynthese.

Alhoewel **F.H.Moissan** (1852 - 1907) vooral bekendheid verwierf met de ontdekking van het element fluor in 1886 (Nobelprijs scheikunde 1906) en met de ontwikkeling van de koolstofboogoven, heeft hij ook getracht om diamant te synthetiseren. Moissan verhitte een koolstofkroes met een mengsel van ijzer en verkoolde suiker in zijnelektrische oven tot 3000°C. Een groot gedeelte van het koolstof lost op in het ijzer en kan bij normale afkoeling gietijzer vormen. Moissan koelde de witgloeiende kroes heel snel af door ze in water of in gesmolten lood te dompelen. Het ijzer wordt vast van buiten naar binnen en oefende een zeer hoge druk uit op de overmaat ingesloten koolstof. Het ijzer werd vervolgens in zuren opgelost.

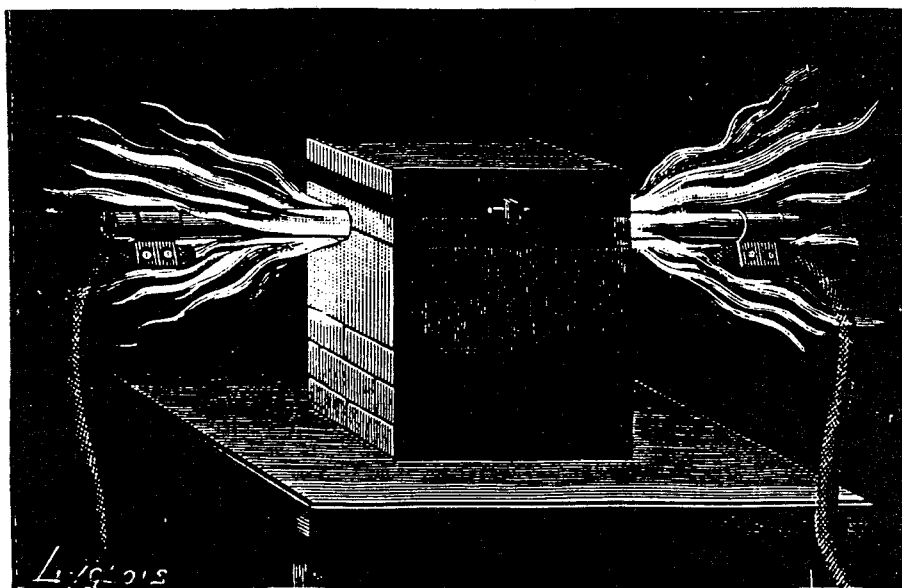


Fig.6 : Elektrische oven van Moissan

De experimenten leverden een aantal heel kleine kristalletjes op, waarvan sommige de optische eigenschappen van diamant hadden en die bij verbranding in zuurstof koolstofdioxide gaven. Ze hadden bovendien een hoge massadichtheid en zeer hoge hardheid.

Tot aan zijn dood geloofde Moissan werkelijk dat hij diamant gesynthetiseerd had. Jaren later zei zijn weduwe echter dat ze een sterk vermoeden had dat één van zijn medewerkers gruis van natuurlijke diamanten aan de residu's had toegevoegd om de oude man een plezier te doen. Geen enkele van Moissan's zogenaamde synthetische diamanten zijn bewaard gebleven. Recentere pogingen om de experimenten van Moissan te reproduceren, leverden kristalletjes van siliciumcarbide op. Bovendien kunnen er ook aluminium- of magnesiumoxiden gevormd geweest zijn. Evenals bij Hannay

zijn de drukken die Moissan tijdens zijn experimenten kon bereiken, veel lager dan deze die voor vorming van diamant vereist zijn.

Voor **C.Parson** (1854 - 1931), een Engels scheepsbouwer en uitvinder van de stoomturbine, was het zoeken naar de synthese van diamant een (dure) hobby. Hij gebruikte een hele waaier van technieken en trachtte de experimenten van Hannay en Moissan te herhalen. Hij vond dat statische drukken tot 15000 bar niet in staat waren om grafiet in diamant om te zetten. Hij poogde ook hoge drukken te bereiken door een geweerkogel te schieten in een holte die het samen te drukken materiaal bevatte. In 1928 kwam hij tot de conclusie dat synthetisch diamant tot op dat ogenblik niet in het laboratorium geproduceerd kon zijn en dat alle vroegere onderzoekers misleid waren doordat ze verschillende transparante, enkelbrekende, harde en chemisch resistente materialen voor diamant aanzagen.

Nobelprijswinnaar **P.W.Bridgman** (1882 - 1961) was zonder twijfel dé autoriteit op het gebied van extreem hoge drukken. Hij vond dat de omzetting van grafiet naar diamant moeilijk te verwezenlijken was door enkel te werken bij hoge drukken. Alhoewel theoretisch kan aangetoond worden, dat diamant boven 20000 bar de stabiele kristallijne vorm van koolstof is, ontdekte Bridgman dat drukken van 425000 bar bij kamertemperatuur of drukken van 70000 bar bij roodgloeiende hitte geen transformatie van grafiet in diamant leverden. Dit kan door kinetische factoren verklaard worden: de omzetting verloopt zo traag, dat deze niet binnen een redelijke tijd verwezenlijkt kan worden.

3.2.-De eerste successen

De eerste succesvolle synthese van diamant werd in 1955 gerapporteerd (Bundy et al. 1955) en staat op naam van **F.Bundy**, **H.T.Hall**, **H.Strong** en **R.Wentorf** uit het onderzoekslaboratorium van **General Electric (GE)**. Het procédé is gebaseerd op een hoge-druk/hoge-temperatuursynthese. De kritische factor die ontbrak bij succesloze experimenten als deze van Parson en Bridgman, was de **katalysator** (b.v. **ijzer** of **nikkel**). Dit materiaal treedt op als **solvent** of **flux**, waarin koolstof eerst oplost en dan uitkristalliseert als diamant. Zonder deze flux zal de omzetting van grafiet naar diamant verwaarloosbaar traag verlopen, zelfs bij temperaturen en drukken waarbij diamant de stabiele vorm van koolstof is. Er dient echter opgemerkt te worden, dat de metaalflux geen intrinsieke katalytische eigenschappen heeft, zoals vroeger werd gedacht, maar enkel als oplosmiddel optreedt. Om historische redenen blijft men de flux toch nog katalysator noemen.

Wanneer ijzer als katalysator wordt gekozen, vindt de synthese plaats bij een druk van 95000 bar en een temperatuur van 1500°C. Reeds na enkele minuten is de omzetting van grafiet naar diamant compleet.

Een ijzer-nikkellegering laat synthese bij minder extreme omstandigheden toe: 50000 bar en 1400°C.

Als koolstofbron hoeft geen grafiet te worden gebruikt. Een hele reeks organische materialen is met succes in diamant omgezet, niet allen hout en steenkool, maar zelfs pindanootjes!

Vanaf 1957 kon General Electric diamantpoeder voor industriële doeleinden tegen concurrentiële prijzen op de markt brengen. De synthese werd uitgevoerd in het zogenaamde **"belt"-apparaat** (Eng. belt = ring), ontwikkeld door H.T.Hall (zie fig.7). De naam "belt" heeft betrekking op een ring uit **wolframcarbide** rond de centrale zone waarin de diamanten worden gemaakt. Boven en onder deze centrale zone bevinden zich twee spits toelopende zuigers die door een hydraulische pers worden aangedreven en waardoor extreem hoge drukken op het reactiemengsel kunnen uitgeoefend worden. Het reactiemengsel uit grafiet en de katalysator bevinden zich in een koolstofcilinder, die met behulp van elektriciteit wordt verhit tot de katalysator smelt. De koolstofcilinder is omgeven door een cilinder uit het mineraal **pyrofylliet**. Pyrofylliet zorgt voor de thermische isolatie, die vereist is omdat het door wolframcarbide verstevigd staal van de zuigers bij hoge temperaturen zijn mechani-

sche sterkte verliest. Pyrofylliet is zacht genoeg om de door de zuigers aangelegde druk op het reactiemengsel over te brengen. Pyrofylliet zal niet smelten onder deze reactieomstandigheden en treedt ook op als dichtingsring. Hierdoor wordt alle ruimte tussen het reactievat, de ring uit wolframcarbide en de zuigers efficiënt opgevuld. De hogedrukcel voor de synthese van diamantpoeder is in fig.7 weergegeven. Later verliet H.T.Hall General Electric en ontwikkelde hij een tetraedrische pers met vier zuigers, die het voordeel heeft veel goedkoper te zijn dan het "belt"-apparaat.

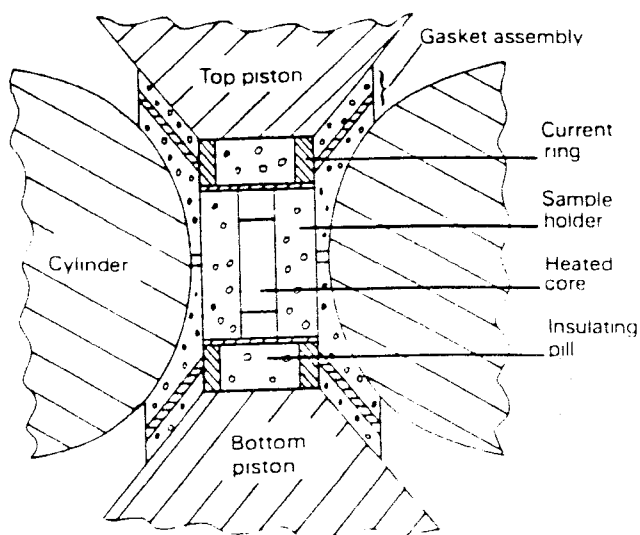


Fig.7 : Het "belt"-apparaat van General Electric (volgens Elwell 1979)

Alhoewel General Electric in 1955 als eerste over de synthese van diamant publiceerde, zou reeds in 1953 synthetisch diamant gemaakt zijn door een onderzoeksteam van de Zweedse firma **ASEA** (Almänna Svenska Elektriska Aktiebolaget). Omdat zij hun experimentele resultaten niet bekend gemaakt hebben, gaat de eer van de eerste succesvolle diamantsynthese naar General Electric. ASEA was in eerste instantie enkel geïnteresseerd in diamantkristallen van edelsteenkwiteit en niet in het diamantpoeder dat ze verkregen. Ze publiceerden een eerste rapport in 1955 (Liander 1955) na de aankondiging door General Electric van hun succesvolle synthese, maar een gedetailleerde beschrijving van hun methode werd pas in 1960 openbaar gemaakt (Liander en Lundblad 1960). De synthesesmethode van ASEA is in essentie dezelfde als deze van General Electric.

3.3.-Synthetisch diamant van edelsteenkwiteit

Voor de **synthese van grotere diamantkristallen** is een **trage, gecontroleerde groei** noodzakelijk. Wanneer de groei te snel verloopt, zal het kiemkristal niet aangroeien, omdat er door spontane kiemvorming vele kristallisatiekernen zullen gevormd worden. De voorwaarde om gedurende lange tijd een zeer hoge druk aan te leggen, maakt de synthese van grote kristallen zo moeilijk en zo duur. Terwijl grafiet in een tijdspanne van enkele minuten in diamantpoeder kan omgezet worden, is er voor de groei van een diamantkristal van 1 karaat een week nodig. Bovendien kan slechts een relatief kleine drukcel gedurende een lange tijd onder extreem hoge druk gehouden worden en dit kleine volume vormt ook een belemmering voor de groei van grote kristallen.

Synthetisch diamant van edelsteenkwaliteit werd voor het eerst gesynthetiseerd in 1970 door een onderzoeksteam van **General Electric**, onder leiding van R. Wentorf. Het was niet de bedoeling om edelstenen te vervaardigen, maar zuivere kristallen voor technische doeleinden. De synthese van hoogkwalitatieve diamantkristallen bij General Electric wordt beschreven door Strong en Wentorf (1991). De syntheseprocedure is dezelfde als voor diamantpoeder ("**belt**"-apparaat), behalve dat nu **kiemkristallen** gebruikt worden. De kiemkristallen kunnen bestaan uit dunne schijfjes natuurlijk of reeds gesynthetiseerd diamant. De kiemkristallen zijn noodzakelijk om kristallisatie van grafiet te verhinderen, zelfs als de condities zodanig worden gekozen, dat ze in het stabiliteitsgebied van diamant gelegen zijn. Als **voeding** kan **diamantpoeder** (meestal synthetisch) of grafiet gebruikt worden. Diamantpoeder is te verkiezen boven grafiet, omdat de volumeverandering die optreedt bij omzetting van grafiet naar diamant vermeden wordt. Hierdoor is het drukverloop tijdens het syntheseproces beter te controleren.

Terwijl voor de synthese van diamantpoeder een drukcel uit pyrofylliet wordt gekozen, wordt bij de synthese van diamantkristallen een **drukcel uit natriumchloride** (halië) gebruikt. Natriumchloride is chemisch zuiverder dan pyrofylliet, zodat contaminaties van het gesmolten metaalbad door pyrofylliet vermeden worden. Natriumchloride ondergaat bovendien bij de toegepaste hoge drukken geen fasetransitie zoals pyrofylliet en het vervloeit ook gemakkelijker. Door de omzetting van pyrofylliet naar een mengsel van coesiet (SiO_2) en kyaniet (Al_2SiO_5), zou boven-

dien ook het drukverloop in de drukcel moeilijk te controleren zijn. De kiemkristallen worden gepositioneerd door ze in een schijf halië in te bedden, zodat slechts één kristalvlak aan het metaalbad wordt blootgesteld.

Een kleine hoeveelheid diamant wordt in het midden van de cilindervormige drukcel geplaatst, met een laag katalysator (ijzer of nikkel) erboven en eronder. Wanneer het apparaat werkt, zal de katalysator smelten en als flux optreden. Het diamantpoeder in het hete, centrale deel van de cylinder zal opgelost worden en de koolstofatomen migreren door de gesmolten katalysator naar de koelere uiteinden van de cylinder, waar ze als diamant uitkristalliseren op de kiemkristallen. Omdat bij het begin van het smeltproces het metaalbad nog niet met koolstof verzadigd is, bestaat het gevaar dat de kiemkristallen oplossen. Daarom wordt de kiem eerst door platinafolie afgedekt. Deze folie zal weliswaar in het gesmolten ijzer of nikkel oplossen, maar de tijd die hiervoor nodig is, is voldoende lang om het metaalbad met koolstof te verzadigen. Wanneer de kiem aan de verzadigde smelt wordt blootgesteld, zal de groei starten. Het temperatuurverschil tussen het centrale deel en de uiteinden van de cylinder bedraagt 28-33°C. De druk is ca. 60000 bar. De groei gaat verder totdat al de koolstofatomen van de voeding in het centrale gedeelte zijn opgebruikt. De beste kwaliteit van kristallen wordt onderaan de cylinder gevormd, omdat onzuiverheden en kleine kristallen van slechte kwaliteit de neiging hebben om opwaarts te migreren en in het heterere gedeelte terug op te lossen. De groeisnelheid is ongeveer 2-3 mg per uur. Een schets van de hoge-drukcel voor de synthese van diamantpoeder is in fig.8 weergegeven.

Verscheidene variaties op de basisopstelling zijn mogelijk.

De kleur en de zuiverheid van de kristallen zijn in sterke mate afhankelijk van de samenstelling van het metaalbad. Wanneer gewoon ijzer of nikkel wordt gekozen, zijn de kristallen geel door de hoge concentratie aan geïncorporeerde stikstofatomen. De stikstofconcentratie kan verlaagd worden door aan het metaalbad **stikstofvangers** zoals Al, Ti of Zr toe te voegen. De diamanten zijn dan kleurloos. Als aan een aluminiumhoudend metaalbad boor wordt toegevoegd, zijn de kristallen blauw door substitutie van koolstofatomen door booratomen.

Een schets van de hoge-drukcel voor de synthese van diamantkristallen is in fig.9 weergegeven.

In het diamantsyntheselaboratorium van de **Siberische tak van de Russische Academie voor Wetenschappen te Novosibirsk (Siberië, Rusland)**, worden grote diamantkristallen gekweekt met een ander type van hoge-druk/hoge-temperatuurapparaat. Dit is gekend onder de naam "**split sphere**"-apparaat (gespleten sfeer) of **BARS**-apparaat (naar de

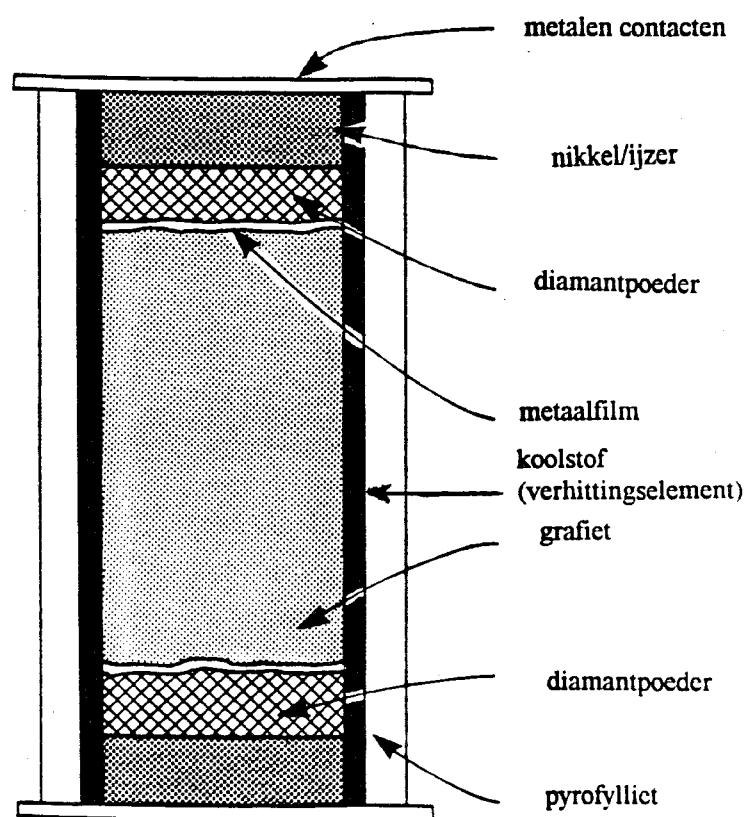


Fig.8 : Hoge-drukcel voor de synthese van diamantpoeder

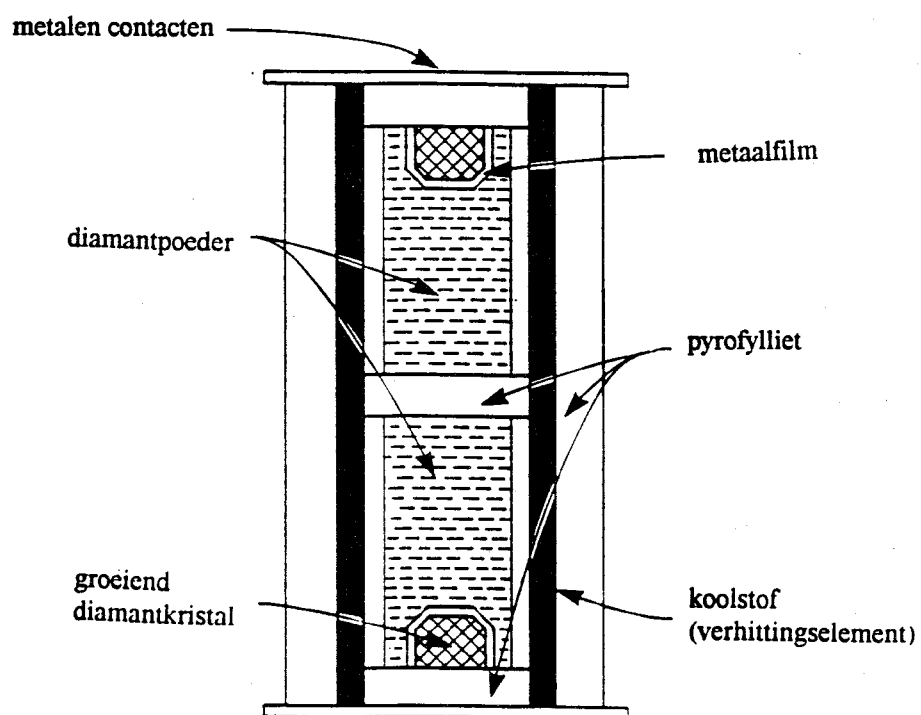


Fig.9 : Hoge-drukcel voor de synthese van diamantkristallen (schematisch)

Russische acroniem).

In dit type van apparaat worden hoge drukken op twee sets van aambeelden aangelegd. De buitenste set van 8 aambeelden vormt een octaëdervormige holte. In deze ruimte zijn 6 bijkomende aambeelden geplaatst om een centrale kubusvormige holte te verwezenlijken. De kubusvormige holte bevat de hoge-drukcel waarin de diamanten zullen groeien. Diamantsynthese vindt plaats bij drukken tussen 55000 en 65000 bar en in het temperatuursinterval tussen 1350 en 1700°C. Transitie-metalen (Fe, Ni, Mn, enz.) of hun legeringen worden als flux/katalysator gebruikt. De vormingsomstandigheden (temperatuur, druk, flux en groeisnelheid) zijn dezelfde als bij het "belt"-apparaat. De drukcel van het BARS-apparaat is echter kleiner dan die van het "belt"-apparaat, zodat er voor de diamantkristallen minder ruimte voorhanden is om uit te kristalliseren.

Een schema van het BARS-apparaat is in fig.10 weergegeven.

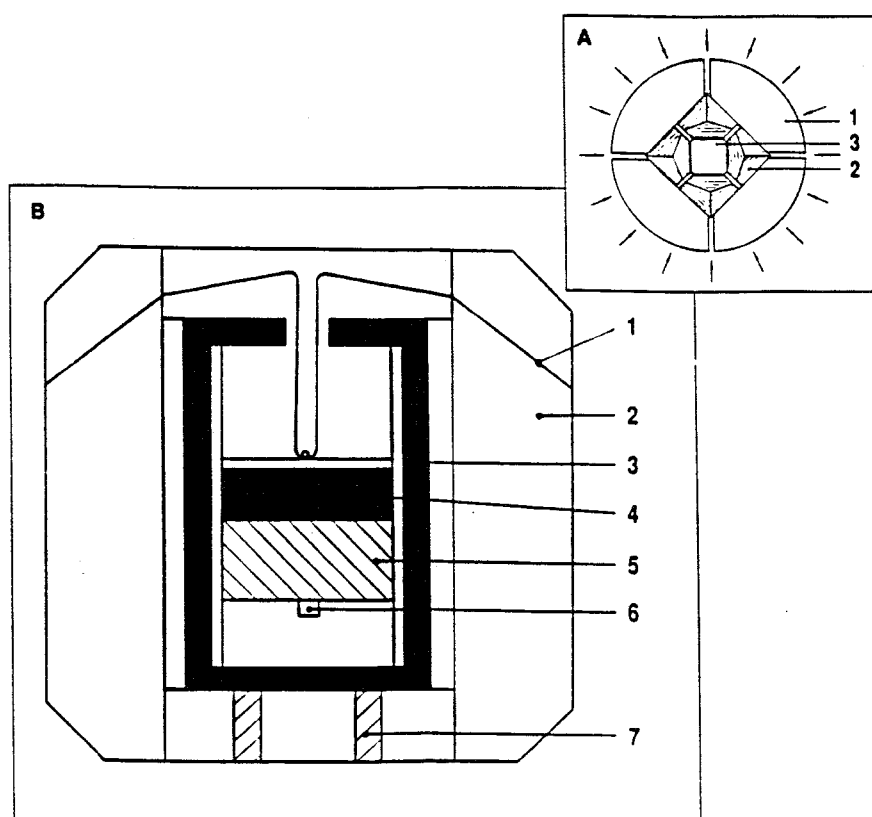


Fig.10 : BARS-apparaat voor de synthese van diamant (volgens Shigley et al.1993b).

In fig.10A zijn de onderdelen weergegeven : (1)buitenste set van aambeelden die de octaëdrische holte vormen; (2)binnenste set van aambeelden uit wolframcarbide die de centrale kubische holte vormen en waarbinnen zich de hoge-drukcel bevindt; (3)hoge-drukcel waarin de synthese van diamantkristallen plaatsvindt.

Fig.10B is een vergrote schematische weergave van de hoge-drukcel : (1)thermokoppel; (2)container; (3)verhittingselement; (4)diamantpoeder als koolstofbron; (5)flux/katalysator; (6)kiemkristal; (7)stroomvoorziening.

#####

(Vervolgt)